

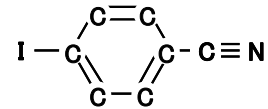
ハロゲンを通じた分子間結合による電子構造の変化

隅井 良平¹, 金井 要², 関 一彦³, 雨宮健太¹

¹KEK-PF, ²名大物質国際研, ³名大院理

ハロゲンを通じた分子間結合を持つ分子結晶は分子間の相互作用が強く、機能性分子として注目されており、中でも Fig.1 に示すヨードベンゾニトリル(IBN)はモデル分子として古くから知られている。IBN は π 共役系である、CN-I間の強い相互作用により結合間距離がファンデルワールス半径より 7%程度短い、直鎖状の結晶構造を持つ等の理由から、異方的な電気伝導の好例としてしばしば挙げられるが、その電子構造の研究例は殆ど無い。その理由としては高い蒸気圧による昇華、高活性金属清浄面上でのヨウ素の解離などがある。

IBN



IBPN

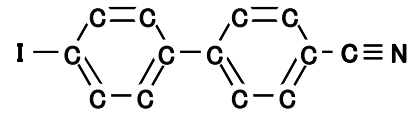


Fig.1 IBN 及び IBPN 分子

本研究では上記の問題を解決するため IBN に類似の分子である 4-シアノ-4'-ヨードビフェニル(IBPN)を GeS(100)基板上に蒸着して ARUPS 測定を行った。IBPN は IBN のフェニル基をビフェニルで置換したもので、IBN と同様 CN-I 結合の分子間の結合距離がファンデルワールス半径より 5%程度短く、直鎖状の結晶構造をとる。また、分子量が IBN より大きいため真空中でも昇華しにくい。さらに GeS(100)基板は不活性なため IBPN が影響を受けにくい。以上の理由から IBPN でも IBN と同等の議論を行うことが出来る。Fig.2 に GeS(100)基板上に蒸着した IBPN の UPS スペクトルと MO 計算の結果を示す。実験結果では蒸着量の増加に伴い 3eV 付近にあった HOMO が低エネルギー側にシフトする。この HOMO のシフトは MO 計算上で IBPN 分子を直鎖状に並べて CN-I 結合距離を徐々に縮め、さらに trimer, tetramer と分子の数を増やすことでよく再現される。この HOMO のシフトの原因は、計算結果の検討から CN-I 間の強い相互作用により、ヨウ素付近に局在する HOMO の準位が押し上げられている為と考えられる。

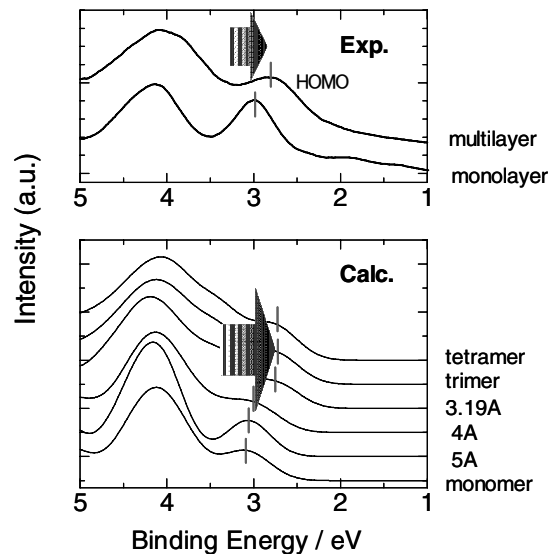


Fig.2 IBPN/GeS(100)の UPS スペクトル及び MO 計算結果